

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 582 841 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 93111124.9

51 Int. Cl. 5: **C08L 27/12, //(C08L27/12, 83:04)**

22 Anmeldetag: 12.07.93

30 Priorität: 24.07.92 DE 4224559

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.02.94 Patentblatt 94/07

64 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT

71 Anmelder: **BAYER AG**

D-51368 Leverkusen(DE)

72 Erfinder: Langstein, Gerhard, Dr.
**Am Lingenstock 43
D-51515 Kürten(DE)**

Erfinder: Krüger, Ralf, Dr.
**Schlehecken 5a
D-51429 Bergisch Gladbach(DE)**

Erfinder: Alberts, Heinrich, Dr.
**Schulstrasse 1a
D-51519 Odenthal(DE)**

Erfinder: Moretto, Hans-Heinrich, Dr.
**Sürderstrasse 50
D-51375 Leverkusen(DE)**

54 Kombinationen aus Polyorganosiloxanen und doppelbindungsgehaltenen Fluorkautschuken durch Si-H-Addition.

57 Die Erfindung betrifft Fluorkautschuke (FKM) auf der Basis von Vinylidenfluorid, Hexafluorpropen und gegebenenfalls Tetrafluorethylen, liefern Vulkanisate mit befriedigenden mechanischen Eigenschaften und hoher Beständigkeit gegenüber Hitze, Öl, Ozon und Bestrahlung.

EP 0 582 841 A1

Fluorkautschuke (FKM) auf Basis von Vinylidenfluorid, Hexafluorpropen und gegebenenfalls Tetrafluorethylen liefern Vulkanisate mit befriedigenden mechanischen Eigenschaften und hoher Beständigkeit gegenüber Hitze, Öl, Ozon und Bestrahlung.

- Wegen dieser Eigenschaften sind mit Fluorkautschuken Anwendungsgebiete erschlossen worden, in die bisher kein anderer Kautschuktyp eindringen konnte. Ein wesentlicher Nachteil bei den FKM ist jedoch ihre außerordentlich schlechte Tieftemperaturflexibilität. Die Glastemperaturen der handelsüblichen Fluorelastomeren auf VDF/HFP/TFE-Basis bewegen sich zwischen 0 und -20 °C. Durch Änderung der Polymerzusammensetzung läßt sich die Glastemperatur nicht weiter erniedrigen. Die Anwendung der Perfluorvinylmethylether-Terpolymeren, die Glastemperaturen bis -30 °C besitzen, wird durch den hohen Preis eingeschränkt.
- Gleichzeitig stehen mit den Polyorganosiloxanen im Vergleich zu FKM preiswerte Produkte zur Verfügung, die eine extrem niedrige Glastemperatur (<-100 °C) besitzen und deren Vulkanisate sich gleichzeitig durch gute Heißluftalterung sowie hohe Ozonbeständigkeit auszeichnen. Weniger gut sind die Zug- und Weiterreißfestigkeit sowie die Beständigkeit gegenüber aggressiven heißen Medien. Die teureren Fluorsilicone [Poly(methyl)(trifluorpropyl)siloxane] besitzen zwar verbesserte Tieftemperatureigenschaften ($T_g = -68$ °C), ihre Beständigkeit in heißen, aggressiven Medien liegt aber deutlich unter der von FKM. Ziel vieler Bemühungen war deshalb die Kombination von Fluor- und Silicon-Kautschuken. Die naheliegende Kombination in Form eines simplen Blends scheitert jedoch an der Unverträglichkeit beider Polymerklassen.

Stand der Technik

- In den letzten Jahren hat es dennoch viele Bemühungen gegeben, diesen beiden Polymerklassen zu kombinieren. Dabei wurde durchweg der Versuch gemacht, die beiden Elastomere zu vermischen und cozuvulkanisieren. Selbst wenn dabei ein für beide Systeme anwendbares Vernetzungssystem gewählt wurde, resultierten daraus keine verkaufsfähigen Produkte.
- Die FR-A1 451 719 beschreibt Fluorkautschuk/Siliconkautschuk-Mischungen mit einem Silicongehalt <15 %. Hierbei werden die beiden Polymeren nebeneinander vulkanisiert. Die Vulkanisation des Fluorkautschuks erfolgt bisaminisch, die des Siliconkautschuks peroxidisch. Eine Covulkanisation findet dabei nicht statt. Dies führt zu schlechten Vulkanisateigenschaften.
- Die US-A 3 415 900 beschreibt die peroxidische Covulkanisation von chlorhaltigen Fluorelastomeren und Siliconen.
- In US-A 3 538 028 werden im Verarbeitungsverhalten verbesserte FKM/VQM-Mischungen mit einem Siliconanteil von <15 % beschrieben. Dies wird durch Zugabe eines flüssigen Fluorpolymers zur Mischung erreicht. Die Fluorpolymere werden hier wieder bisaminisch vernetzt, während die Siliconphase peroxidisch vulkanisiert wird.
- EP-A 270 028 beschreibt peroxidische Vulkanisate zur Herstellung von Gummistopfen, die aus funktionalisierten Fluorkautschuken und funktionalisierten Siliconen hergestellt werden.
- US-A 3 865 897 beschreibt die Herstellung von Blends aus vinylhaltigem Polydimethylsiloxan und Vinylpolymeren, darunter auch Tetrafluorethylen/Ethylen-Copolymeren. Die Materialien sollen für Isolierzwecke eingesetzt werden.
- Die DE-A 21 41 879 beschreibt die peroxidische Covulkanisation von Silicon- und Fluorkautschuken bei gleichzeitiger Anbindung an Metalloberflächen.
- US-A 3 969 308 beschreibt peroxidisch vulkanisierbare Mischungen von Silicon- und Vinyl(auch Fluor)-polymeren, wobei als Besonderheit hervorgehoben wird, daß ein silanisierter Füllstoff zuerst mit dem Siliconpolymeren vermischt wird.
- US-A 4 028 431 beschreibt ebenfalls peroxidisch vulkanisierbare Mischungen von Fluorkautschuken mit Siliconen. Mit zunehmendem Siliconanteil zeigen die Vulkanisate zwar immer bessere Tieftemperatureigenschaften, die mechanischen Eigenschaften verschlechtern sich aber.
- Die DE-A 25 19 964 beschreibt peroxidisch vulkanisierbare Mischungen von Fluorkautschuken, speziell Ethylen/Hexafluorpropen/Tetrafluorethylen-Terpolymeren, mit Siliconen.
- US-A 4 260 698 beschreibt peroxidisch vulkanisierbare Blends von iodhaltigen Fluorkautschuken und (Fluor)Siliconkautschuken.
- US-A 4 263 414 und WO 81/0073 beschreiben die peroxidische Covernetzung von Brom-Cure-Sites enthaltenden Fluorkautschuken mit Fluorsiliconen. Auch hier wird die Verbesserung der Tieftemperatureigenschaften durch eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften erkauft. In US-A 4 450 263 wird dieser Weg weiter verfolgt.
- WO 82/00606 beschreibt Fluorelastomerfilme, die mit Hilfe von Epoxy- bzw. Amino-substituierten Silanen vernetzt werden.

In US-A 4 810 577 werden peroxidisch vulkanisierbare Mischungen von Fluorpolymeren mit Siliconen für Kabelisierungen beschrieben.

In US-A 4 904 529 werden Hitze- und Öl-beständige peroxidisch vulkanisierbare Mischungen von AFLAS (TEE/Propen-Copolymer) und Silicon beschrieben, die für Isolierzwecke verwendet werden.

5 EP-A 279 414 beschreibt Mischungen von Silicon- und organischen, darunter auch Fluorpolymeren. Die Vernetzung der Siliconphase erfolgt dabei Pt-katalysiert, die der Fluorkautschukphase peroxidisch.

EP-A 295 717 beschreibt peroxidisch oder ionisch vulkanisierbare Mischungen, basierend auf Fluorelastomeren und modifizierten olefinischen Polymeren, wobei das Fluorelastomer auch ein Fluorsilicon sein kann.

10 EP-A 344 481 beschreibt die Beschichtung von Follen mit einem Fluorelastomer/Silicon-Covulkanisat, wobei die Vulkanisation bisphenolisch erfolgt.

EP-A 365 967 beschreibt Mischungen aus Fluorkautschuken (VITON E 430, DAIEL G 901) mit teilchenförmig vernetzten Siliconkautschuken. Die Vernetzung der Siliconkautschukteilchen kann Pt-katalysiert, Sn-katalysiert oder peroxidisch erfolgen.

15 EP-A 380 104 beschreibt peroxidisch vulkanisierbare Mischungen aus Fluor- und Siliconkautschuken. Durch Zugabe von Epoxy-substituiertem Silicon wird eine verbesserte Verarbeitbarkeit erreicht.

Die DE-A 29 49 135 beschreibt peroxidisch vulkanisierbare Mischungen von iodhaltigen Fluorelastomeren und (Fluor)siliconelastomeren.

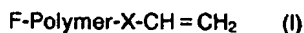
US-A 4 942 202 beschreibt Dreikomponenten-Kautschukmischungen mit guter Verarbeitbarkeit auf der 20 Walze. Die Komponente I soll z.B. ein Fluorsilicon sein, die Komponente II ist nicht mit dem Siliconkautschuk vernetzbar, bildet jedoch die kontinuierliche Phase, die Komponente III stellt einen mit I covernetzbaren Fluor- oder Acrylatkautschuk dar (VITON GF, DAIEL G 902, JSR AR 101).

Bei allen bisher bekannten FKM/VQM-Mischungen treten zwei Hauptprobleme auf, deren Lösung Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist:

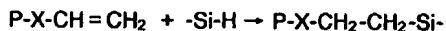
- 25 1. Prinzipiell sind die beiden Kautschuktypen völlig unverträglich.
2. Die Covernetzung ist sehr inhomogen, weil die beiden Polymerklassen unterschiedliches Vernetzungsverhalten aufweisen und die Vernetzung deshalb bevorzugt innerhalb der reinen Phasen A und B stattfindet. Die Covulkanisation findet nur in untergeordnetem Maße statt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, durch chemische Verknüpfung von Fluorkautschuken und 30 Polydiorganosiloxan-Oligo- und/oder -Polymeren auf molekularer Ebene angekoppelte Kombinationen auf FKM und MQ herzustellen, die eine homogene Polymerphase bilden und sich durch einen scharfen einheitlichen Glasübergang auszeichnen, der zwischen dem der ursprünglich reinen FKM- und Siliconkomponente liegt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß Fluorkautschuke, die seitenständige olefinische Doppelbindungen, wie in der nachfolgenden Formel I dargestellt, enthalten, mit Polyorgano-H-siloxanligo- oder Polymeren, umgesetzt werden.



40 Diese aus der Siliconchemie bekannte Si-H-Addition an eine endständige C,C-Doppelbindung wird thermisch, radikalisch oder durch Edelmetallkomplekxkatalyse in Lösung oder Substanz analog nachstehendem Schema durchgeführt:

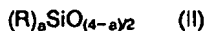


45 Vulkanisierte Formkörper werden entweder in einem Schritt hergestellt, wobei die Si-H-Addition selbst zum Aufbau des Netzwerkes genutzt wird, oder im Anschluß an die Si-H-Addition, die in diesem Fall nur bis zu Fluorkautschuken mit Siliconpfropfästen geführt wird, denen dann noch ein für den Fluorkautschuk geeignetes Vernetzungssystem zugemischt wird.

50 Geeignet sind Fluorkautschuke mit seitenständigen Doppelbindungen, hergestellt durch Copolymerisation von Fluormonomeren mit kleinen Mengen von geeigneten Monomeren, die mindestens zwei olefinische Doppelbindungen besitzen, wie Alkenylisocyanurate, Alkenylcyanurate und/oder nichtkonjugierte Diene; siehe DE-A 4 038 588 sowie die nicht veröffentlichte DE-A 4 114 598. Sie müssen fließfähig sein und dürfen daher nicht im vernetzten Zustand vorliegen, d.h. sie dürfen Gelgehalte von nicht mehr als 10 Gew.-% aufweisen.

55 Unter den Polyorgano-H-Siloxanen, die zur Pfropfung von ungesättigte Gruppen enthaltenden Fluorkautschuken herangezogen werden können, sind beispielsweise solche zu verstehen, die je Molekül mindestens eine Si-HGruppe aufweisen und Copolymere mit Einheiten der durchschnittlichen Formeln II und III sein

sollen.



R bedeutet gleiche oder verschiedene, von aliphatisch ungesättigten Bindungen freie, einwertige Kohlenwasserstoffreste. Vorzugsweise sind alle Reste R Methylreste.

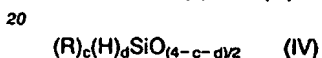
- a kann einen Wert von 0 bis 2,5 annehmen; b kann einen Wert von 0,0005 bis 1 annehmen. Derartige
10 Copolymere setzen sich im allgemeinen aus 50 bis 99,9999 mol-% Einheiten von (II) und 0,0001 bis 50 mol-% von (III) zusammen.

Diese Polyorgano-H-siloxane weisen eine Viskosität im Bereich von 10 bis 10 000 mPas/25 °C, bevorzugt von 50 bis 1 000 000 mPas/25 °C auf.

Die Si-H-Gruppe soll bevorzugt endständig, kann aber auch entlang der Kette angeordnet sein.

- 15 Beispiele für Polyorgano-H-Siloxane der Formel (III) sind 1-Hydrido-1,1,3,3,3-pentamethyldisiloxan, 1-Hydrido-1,1,3,3,4,4,4-octamethyldisiloxan sowie Homologe davon.

Die Polyorgano-H-Siloxane, die zur Pfropfung und/oder gleichzeitig zur Vernetzung von ungesättigte Gruppen enthaltenden Fluorkautschuken herangezogen werden können, sollen Copolymere aus Einheiten der Formeln (II) und (III) sein.



R ist identisch mit den Resten R in Formel II und III. c kann die Werte 0, 1 oder 2 annehmen und die Summe c + d muß 1, 2 oder 3 sein.

- 25 Derartige Copolymere enthalten im allgemeinen 50 bis 99,99 mol-% Einheiten von (II) und 0,0001 bis 50 mol-% Einheiten von (III). Die Polyorgano-H-Siloxane haben eine Viskosität von 10 bis 1 000 000 mPas/25 °C. Beispiele für solche Polyorgano-H-Siloxane der Formel (IV) sind 1,3-Dimethyldisiloxan, 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan und Homologe davon.

- Als geeignete Katalysatoren für die Si-H-Addition an C,C-Doppelbindungen können generell die von
30 Lukevics [Russ. Chem. Rev. 46, 246 (1977)] beschriebenen Edelmetallkatalysatoren verwendet werden.

- Geeignete Katalysatoren für die Addition von Si-gebundenem Wasserstoff an endständige C,C-Doppelbindungen sind insbesondere Platinkatalysatoren, die bisher für die Herstellung von zu Elastomeren härtbaren Massen mit Vinylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen eingesetzt wurden. Darunter sind Platinverbindungen wie Hexachloroplatinsäure, Platinkomplexe, Platin-Olefin-Komplexe, Platin-Alkohol-Komplexe,
35 Platin-Ether-Komplexe, Platin-Aldehyd-Komplexe, Platin-Vinylsiloxan-Komplexe, Platin auf Trägern, wie Kieselgel oder Kohlepulver, zu verstehen.

- Bevorzugt eingesetzt werden Platinkatalysatoren wie Hexachloroplatinsäure und Platin-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-Komplexe. Der Platinkatalysator wird in Mengen von 0,5 bis 1 000 ppm, berechnet als elementares Platin und bezogen auf das Gesamtgewicht der Organopolysiloxane und
40 Fluorpolymere eingesetzt.

Die Addition von Si-H-Gruppen an endständige C,C-Doppelbindungen kann auch peroxidisch erfolgen. Dafür geeignete Peroxide sind unter anderem Dibenzoylperoxid, N,N'-azobisisobutyronitril, t-Butylperacetat, Di-t-butylperoxid, Methylamylketonperoxid.

- Die Herstellung einer Fluorkautschuk/Silikonkautschuk-Mischung mit anschließender Si-H-Addition an
45 Vinylgruppen kann in Substanz, Lösung oder Emulsion erfolgen. Zur Herstellung der Mischung in Substanz arbeitet man vorzugsweise mit Knetter-Aggregaten oder mit Walzwerken. Die Durchführung der Reaktion in Lösung geschieht vorzugsweise in Lösungsmitteln, in welchen beide Substanzklassen gelöst werden können, wie z.B. Dimethylformamid oder Dimethylacetamid.

50 Beispiele

1. Herstellung der Fluorpolymeren mit seitenständigen Doppelbindungen

Beispiel 1 A

55

In einem 6 l-Autoklaven wurden 2 500 ml entionisiertes Wasser vorgelegt. Darin wurden 9 g Lithiumperfluoroctansulfonat und 15 g Kaliumperoxodisulfat gelöst. Diese Lösung zeigt einen pH-Wert von 11. Dann wurde der geschlossene Autoklav dreimal jeweils mit einem Stickstoffdruck von 10 bar beaufschlagt und

anschließend auf Normaldruck entspannt. In den Autoklaven wurden 640 g Fluorpropen und 486 g Vinylidenfluorid gegeben und das Reaktionsgemisch unter Rühren auf 50 °C erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur betrug der Autoklaveninnendruck 33 bar. Die Polymerisation wurde eingeleitet durch die kontinuierliche Zugabe von 50 ml pro Stunde einer wässrigen Lösung, die 2 g Triethanolamin enthielt und in der zusätzlich 1,9 g Triallylisocyanurat dispergiert waren. Während der Polymerisation, die sich nach 17 min durch beginnende Druckabnahme bemerkbar machte, wurde zur Aufrechterhaltung des Anfangsdrucks innerhalb von 80 min ein Monomergemisch bestehend aus 180 g Vinylidenfluorid und 120 g Hexafluorpropen kontinuierlich nachgedrückt. Zur Beendigung der Polymerisation wurde der Autoklaveninhalt abgekühlt und das nicht umgesetzte Gasgemisch abgelüftet. Es wurde eine koagulatfreie wässrige Emulsion, die einen pH-Wert von 4,3 bei einem Feststoffgehalt von 13 % aufwies, erhalten. Diese Emulsion wurde zum Koagulieren des Produktes mit verdünnter Schwefelsäure auf einen pH-Wert von ca. 2 angesäuert und in 3 000 ml einer 4 %igen wässrigen Magnesiumsulfatlösung gegossen. Das Produkt wurde mit Wasser gewaschen und dann getrocknet, wobei man 360 g eines kautschukartigen Copolymeren erhielt, das Vinylidenfluorid, Hexafluorpropen und Triallylisocyanurat enthält. Das Copolymer ist in Lösungsmitteln wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Aceton, Methylethylketon und Tetrahydrofuran löslich; die Grenzviskosität beträgt 2,2 dl/g (DMF, 25 °C). Das molare Verhältnis von Vinylidenfluorid zu Hexafluorpropen im Copolymeren wurde durch ¹⁹F-Kernresonanzspektroskopie bestimmt und beträgt 81: 19. Mittels Stickstoffelementaranalyse wurde der Gehalt an einpolymerisiertem TAIC von 0,7 Gew.-% bestimmt. Das Vorhandensein freier Doppelbindungen ließ sich durch Addition von Iodbromid nachweisen. Die Iodzahl nach HANUS beträgt 2,0 g Iod/100 g Polymer. Der Mooneywert ML₄ (100 °C) des Rohpolymeren beträgt 147.

Vulkanisation:

Auf einem Zweiwalzen-Gummimischwalzwerk wurde eine Mischung aus 100 Gew.-Tln. Fluorkautschuk mit 3 Gew.-Tln. Calciumhydroxid, 30 Gew.-Tln. Ruß MT Black N 990, 4 Gew.-Tln. Percalink 301-50 (Triallyliso-cyanurat, 50 %ig in inaktiven Füllstoffen) und 3 Gew.-Tln. Percadox 14/40 K [1,3-Bis-(t-butylperoxy-isopropyl)-benzol, 40 %ig in inaktiven Füllstoffen] hergestellt. Diese Mischung wurde 20 min bei 180 °C druckvulkanisiert. Danach folgte eine Nachvulkanisation durch stufenweises Aufheizen der Formkörper (100x100x1 mm-Preßplatten) in einem Umluftofen innerhalb von 4 h (1h/160 °C, 1h/170 °C, 2h/180 °C) auf 200 °C und Temperung vor 20 Stunden bei dieser Temperatur.

Das resultierende Vulkanisat (100x100x1mm-Platten) besitzt folgende mechanische Eigenschaften:

Härte	77 Shore A,
Reißfestigkeit [N/mm ²]	24,5 N/mm ² ,
und Reißdehnung	340 %.

Bei einer temperaturabhängigen Schubmodulmessung (Brabender Torsionsautomat) zeigt dieser vulkanisierte Fluorkautschuk einen Glasübergang bei -10 °C.

Beispiel 1 B

Analog der im Beispiel 1 A beschriebenen Verfahrensweise wurden zur wässrigen Vorlage 320 g HFP und 180 g VDF sowie 3 g TAIC und 1 g Perfluorbutyliodid gegeben und innerhalb von 14 h unter kontinuierlicher Zugabe von Triethanolamin mit einer Rate von 1,5 g/h ein Gemisch aus 200 g Hexafluorpropen und 300 g Vinylidenfluorid zur Aufrechterhaltung des Anfangsdrucks in den Autoklaven nachgedrückt. Gleichzeitig mit den Fluormonomeren wurde auf 100 Gew.-Teile F-Monomere eine Mischung aus 3,8 Gew.-Teilen TAIC, 0,08 Gew.-Teilen Perfluorbutyliodid und 2,6 Gew.-Teilen Essigsäuremethylester in den Autoklaven gepumpt.

Das resultierende Kautschukpolymer setzt sich aus 76,1 % VDF, 23,5 % HFP und 0,43 % TAIC zusammen (alle Angaben in Mol-%). Die Iodzahl nach HANUS beträgt 1,3 g Iod/100 g Polymer. Das Rohpolymere besitzt einen Mooneywert ML₁₀ (100 °C) von 94.

Beispiel 1 C

Analog der in 1. A beschriebenen Verfahrensweise wurden innerhalb von 4,5 h unter kontinuierlicher Zugabe von Triethanolamin mit einer Rate von 3,3 g/h und von Triallylcyanurat mit 1 g/h 153 g Hexafluorpropen und 126 g Vinylidenfluorid zur Aufrechterhaltung des Anfangsdrucks in den Autoklaven

nachgeführt.

Das resultierende Kautschukpolymer setzt sich aus 80,8 % VDF, 18,9 % HFP und 0,2 % Taic zusammen (alle Angaben in Mol-%). Das Copolymer ist in den unter 1 A aufgezählten Lösungsmitteln ebenfalls löslich; die Grenzviskosität beträgt 1,0 dl/g (DMF, 25 °C). Die Iodzahl nach HANUS beträgt 1,0 g
5 lod/100 g Polymer.

2. Herstellung Polyorgano-H-Siloxanen

Beispiel 2 A

10

In einem 2-l-Rührkessel werden unter Schutzgas 17,37 g Tetramethyldisiloxan, 21,01 g Hexamethyldisiloxan und 961,61 g Octamethylcyclotetrasiloxan vorgelegt und mit 1,0 g Schwefelsäure und 0,5 g Perfluorbutansulfonsäure versetzt. Anschließend wird auf 70 °C aufgeheizt und 4 Stunden bei 70 °C gerührt. Nach Zugabe von 2,63 g Ammoniumcarbonat wird 30 Minuten nachgerührt und der pH-Wert der Gasphase
15 geprüft. Wenn die Gasphase nicht basisch ist, werden nochmals 2,63 g Ammoniumcarbonat zugegeben und 30 Minuten gerührt. Ist die Gasphase basisch, wird abgekühlt und mit 1 % Kieselgur filtriert. Das Filtrat wird bis 150 °C bei einem Druck von ca. 1 mbar ausgeheizt.

3. Herstellung eines FKM/Polyorgano-H-Siloxan-Covulkanisats

20

Beispiel 3 A

In einem Haake Meßkneteter mit Nockenrotoren (50 ml) wurden 40 g Fluorkautschuk aus Beispiel 1 C bei 120 °C mit 2,7 g Polyorgano-H-Siloxan $[(CH_3)_2HSiO]_{30}$, Viskosität: 15 mPas/25 °C, vermischt mit 2,7 g Ruß
25 MT Black N 990, sowie 2,7 g Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan, gemischt mit 2,7 g Ruß MT Black N 990 15 Minuten geknetet. Aus dem Produkt wurden Pressvulkanisate hergestellt (30 Minuten, 200 bar, 175 bis 180 °C). Das Produkt war bei 25 °C in Dimethylformamid löslich. Der Glasübergang lag einheitlich bei -28,5 °C (temperaturabhängige Schubmodulmessung mit Brabender Torsionsautomat).

Beispiel 3 B

In einem Haake Meßkneteter mit Nockenrotoren (50 ml) wurden 40 g Fluorkautschuk aus Beispiel 1 C bei 120 °C mit 2,7 g Polyorgano-H-Siloxan (siehe oben), gemischt mit 2,7 g Ruß MT Black N 990, vermischt. Anschließend wurden 2,7 g Platinkatalysator (370 ppm Pt), gemischt mit 2,7 g Ruß MT Black N 990,
35 zugegeben und unter Abkühlung geknetet. Aus dem Produkt wurden Pressvulkanisate hergestellt (30 min, 200 bar, 175 bis 180 °C). Das Produkt war in Dimethylformamid bei 100 °C unlöslich. Der Glasübergang lag einheitlich bei -24 °C (temperaturabhängige Schubmodulmessung mit Brabender Torsionsautomat).

4. Herstellung eines FKM/Polyorgano-H-Pfropfproduktes

40

Beispiel 4 A

In einem Haake Meßkneteter (65 ml) wurden 85 g Fluorkautschuk aus Beispiel 1 B 5 Minuten bei 40 °C geknetet. Anschließend wurden 4 g Polyorgano-H-Siloxan der Zusammensetzung $[(CH_3)_2HSiO]_20[(CH_3)_2SiO]_20$ mit einer Viskosität von 40 mPas/25 °C (Beispiel 2 A), gemischt mit 4 g VULKASIL S, dazugege-
45 ben und 5 Minuten bei 40 °C geknetet. Danach wurde der Platinkatalysator (400 ppm Pt) hinzugefügt und weitere 15 Minuten bei 40 °C geknetet, wobei die Temperatur auf 80 °C anstieg.

Beispiel 4 B

50

Auf einem Zweiwalzen-Gummimischwalzwerk wurde eine Mischung aus 100 Gew.-Teilen des nach Beispiel 3 A hergestellten mit Silikon modifizierten Fluorkautschuks mit 3 Gew.-Teilen Calciumhydroxid, 30 Gew.-Teilen Ruß MT Black N 990, 4 Gew.-Teilen Percalink 301-50 (Triallylisocyanurat, 50 %ig in inaktiven Füllstoffen) und 3 Gew.-Teilen Percadox 14/40 K (Fa. Akzo: 1,3-Bis-(t-butylperoxy-isopropyl)benzol, 40 %ig
55 in Kreide) hergestellt. Diese Mischungen wurden 20 Minuten bei 180 °C druckvulkanisiert. Danach folgte eine Nachvulkanisation durch stufenweises Aufheizen der Formkörper (100x100x1 mm-Preßplatten) in einem Umluftofen innerhalb von 4 h (1 h/160 °C, 1 h/170 °C, 2 h/180 °C) auf 200 °C und Temperung von 20 Stunden bei dieser Temperatur.

Das resultierende Vulkanisat besitzt eine Härte (Shore A) von 69,8 und zeigt bei einer temperaturabhängigen Schubmodulmessung (Brabender Torsionsautomat) bei -13 °C einen scharfen Glasübergang.

Beispiel 4 C (Vergleichsbeispiel)

Analog der im Beispiel 3 B beschriebenen Verfahrensweise wurde ein vulkanisierter Formkörper des reinen, nicht mit Silikon modifizierten Fluorkautschuks aus Beispiel 1 B hergestellt. Der bei der temperaturabhängigen Schubmodulmessung sichtbar werdende Glasübergang liegt bei -6 °C.

Beispiel 5

a) In einem Haake Meßkneteter (65 ml) wurden 79 g Fluorkautschuk aus Beispiel 1 B 5 Minuten bei 40 °C geknetet. Anschließend wurden 16,73 g Polyorgano-H-siloxan der Zusammensetzung $(\text{CH}_3\text{HSiO})_{20}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{20}$ mit einer Viskosität von 40 mPas/25 °C, gemischt mit 8,37 g VULKASIL S, dazugegeben und 5 Minuten bei 40 °C geknetet. Danach wurde der Platinkatalysator (400 ppm Pt) zugegeben und 15 Minuten bei 80 °C geknetet.

b) Vulkanisationsmischung

50 Gew.-Teile des nach 5 a) hergestellten, mit Silikon modifizierten Fluorkautschuks wurden zunächst mit 50 Gew.-Teilen des Fluorkautschuks aus Beispiel 1 A auf einem Zweiwalzen-Gummimischwalzwerk gemischt. Aus dieser Kautschukmischung wurde anschließend nach der analogen, im Beispiel 3 B beschriebenen Verfahrensweise zu vulkanisierten Formkörpern verarbeitet. Das Vulkanisat wies eine Härte (Shore A) von 68, eine Zugfestigkeit von 20 MPa sowie eine Zugdehnung von 275 % auf. Bei der temperaturabhängigen Schubmodulmessung wurde ein Glasübergang bei -12 °C gefunden. Der Glasübergang der analog vulkanisierten Mischung der reinen Fluorkautschuke aus Beispielen 1 A und 1 C liegt bei -7 °C.

In Tabelle 1 sind die Eigenschaften der Vulkanisate aus den Beispielen 3 bis 5 gegenübergestellt.

Tabelle 1

Glasübergangstemperaturen und mechanische Eigenschaften der Vulkanisate aus den Beispielen 3 bis 5			
Meßgröße	Beispiel 3	Beispiel 4 Vergleich	Beispiel 5
Härte [Shore A]	69,8	63	68
Reißfestigkeit [N/mm ²]	10,2	7,4	20
Reißdehnung [%]	340	405	275
Glasübergangstemperatur [°C]	-13	-6	-12

Patentansprüche

1. Eine chemisch verknüpfbare Mischung, enthaltend
 - (1) 98 bis 80 Gew.-% eines doppelbindungshaltigen Fluorelastomers mit seitenständigen, olefinischen Doppelbindungen,
 - (2) 2 bis 20 Gew.-% mindestens einer der Si-H-Gruppen enthaltenden Siliconoligomere, Siliconelastomere, Fluorsiliconelastomere,
 - (3) einen edelmetallhaltigen Katalysator und/oder ein organisches Peroxid
 - (4) sowie gegebenenfalls Füllstoffe, Farbstoffe, Stabilisatoren etc.
2. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Si-enthaltende Polymer (2) ein Si-gebundene Wasserstoffe aufweisendes Organopolysiloxan ist.
3. Verfahren zur Herstellung einer chemisch verknüpften Kombination aus der Mischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Addition der Si-H-Funktion an die Doppelbindung thermisch, radikalisch oder durch Edelmetall-Komplex-Katalyse in Lösung oder Substanz erfolgt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 11 1124

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
D,A	DE-A-25 19 964 (DAIKIN KOGYO) * Tabelle 1 * * Ansprüche 1,7,10,18,19 * ---	1,2	C08L27/12 //(C08L27/12, 83:04)
D,A	US-A-3 415 900 (LESTER E. ROBB) * Beispiele 1-2 * * Ansprüche 1,8 * -----	1,2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			C08L C08K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt DEN HAAG		Abschließendes der Recherche 10. November 1993	
		Erfinder SIEMENS, T	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 150 (01/91) (P04C02)